

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-221392

(43)Date of publication of application : 04.09.1990

(51)Int.Cl.

G25D 3/56

(21)Application number : 01-327474

(71)Applicant : AMERICAN TELEPH & TELEGR CO  
<ATT>

(22)Date of filing : 19.12.1989

(72)Inventor : ABYS JOSEPH ANTHONY  
ECKERT VIRGINIA T  
WOLOWODIUK CATHERINE

(30)Priority

Priority number : 88 288337 Priority date : 20.12.1988 Priority country : US

## (54) METHOD FOR PLATING PALLADIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To rapidly and easily plate a palladium alloy at the time of electroplating a Pd-contg. metallic material by the use of a specified electroplating bath by incorporating an alkylhydroxylamine with the number of carbons specified into the bath.

CONSTITUTION: An electroplating bath having 10-3 mho-cm conductivity and pH 5 is used, when a metallic material contg. at least one kind among silver, copper, Ni, Co, gold, Cr, Mn, Ru, Rh, platinum and Ir in addition to Pd is electroplated. At this time, the electroplating bath contains a Pd complex ion, the complexing agent contains 50C alkylhydroxylamines, and tris(hydroxyethyl) aminomethane is preferably used. Consequently, electroplating is performed as effectively as gold and less expensively, faster and more easily than gold.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-221392

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月4日

C 25 D 3/56

6686-4K

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全5頁)

⑮ 発明の名称 バラジウム合金めつき方法

⑯ 特 願 平1-327474

⑰ 出 願 平1(1989)12月19日

優先権主張 ⑱ 1988年12月20日 ⑲ 米国(US) ⑳ 288,337

㉑ 発 明 者 ジョセフ アンソニー アメリカ合衆国 07060 ニュージャーシー, ウォーレン, マウンテン ヴュー ロード 80  
 アビーズ  
 ㉒ 発 明 者 ヴァージニア ツーヘ アメリカ合衆国 07901 ニュージャーシー, サミット, イ エツカート カヌー ブルツク パークウェイ 18  
 ㉓ 発 明 者 キヤサリー ウオロ アメリカ合衆国 07928 ニュージャーシー, カザム, スーザン ドライヴ 66  
 ウオディウク  
 ㉔ 出 願 人 アメリカン テレフォ アメリカ合衆国, 10022 ニューヨーク, ニューヨーク, ン アンド テレグラ マディソン アヴェニュー 550  
 フ カムパニー  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外2名

明 細 書

## 1. 発明の名称

バラジウム合金めつき方法

## 2. 特許請求の範囲

1. バラジウムを含む金属物質を電気めつきする方法であって、カソード、 $10^{-4}$  mho-cmより大きな電導率及び5より大きなpHを有する電気めつき浴、及びアノードを通してバラジウムを電気めつきするために十分大きな電流を流す工程を含む方法において、前記電気めつき浴がバラジウム錯体イオンを含み、その錯化剤が炭素数50までのアルキルヒドロキシアミンを含むことを特徴とする方法。

2. 金属物質が実質的にバラジウムから成ることを特徴とする請求項1記載の方法。

3. 金属物質が、バラジウムの他に、銀、銅、ニッケル、コバルト、金、クロム、マンガ、ルテニウム、ロジウム、白金及びイリ

ジウムから成る群から選ばれた少なくとも1つの金属を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

4. 金属物質が、バラジウムの他に、銅、ニッケル、コバルト及び銀から成る群から選ばれた少なくとも1つの金属を含むことを特徴とする請求項3記載の方法。

5. 金属物質が、バラジウムの他に、ニッケル及びコバルトから成る群から選ばれた少なくとも1つの金属を含むことを特徴とする請求項4記載の方法。

6. 錯化剤が3~25個の炭素原子を持つことを特徴とする請求項1記載の方法。

7. 錯化剤が3~10個の炭素原子を持つことを特徴とする請求項6記載の方法。

8. 錯化剤が、ビス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ビス(ヒドロキシエチル)アミノメタン及びトリス(ヒドロキシエチル)アミノメタンから成る群から選ばれる

ことを特徴とする請求項7記載の方法。

9. 錯化剤がトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを含むことを特徴とする請求項8記載の方法。

10. めっき浴溶液中のパラジウム濃度が、パラジウムに換算して0.0001Mから飽和までであることを特徴とする請求項1記載の方法。

11. パラジウム濃度が0.01M~1.0Mまで変化することを特徴とする請求項10記載の方法。

12. 合金になる金属により置き換えられたパラジウムのモル%が10~90モル%であることを特徴とする請求項1記載の方法。

13. 合金になる金属により置き換えられたパラジウムのモル%が20~50モル%であることを特徴とする請求項12記載の方法。

14. 錯化剤の濃度が、めっき浴中のパラジウム及び合金金属のモル量の0.01~10

倍であることを特徴とする請求項1記載の方法。

15. パラジウムを含む金属物質の層を含む物品であって、該金属物質が、カソード、 $10^{-2}$  mho-cmより大きな電導度及び5より大きなpHを有する電気めっき浴、及びアノードを通してパラジウムを電気めっきするために十分大きな電流を流す工程を含む電気めっき工程によって析出される物品において、前記電気めっき浴がパラジウム錯体イオンを含み、その錯化剤が炭素数50までのアルキルヒドロキシアミンを含むことを特徴とする物品。

16. 該物品が電氣的接触表面を含むことを特徴とする請求項15記載の物品。

17. 該物品が電氣的コネクターを含むことを特徴とする請求項16記載の物品。

18. 該物品が回路基板上に触針を含むことを特徴とする請求項16記載の物品。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、パラジウム及びパラジウム合金を電気めっきするための方法及びこの方法によって製造される物品に関する。

貴金属を保護被覆として使用する多種多様の物品が製造されている。特に良く知られているのは装身具で、外観を良くし表面を腐食や変色から保護するのに貴金属被覆を使用している。その他多くの用途においても、表面を腐食から守り、場合によっては、例えば各種の半導体装置の製造において拡散防止用の障壁として貴金属被覆を使用している。各種の電気及び電子装置に貴金属皮膜が導電路用に使用されている。他の電気及び電子装置では、貴金属皮膜が電気接触表面として使用されている。これらの用途には、金が非常に効果的に使用されている。しかし、金と同じように効果的で、金より安価で、より速く、より簡単に電気めっきできる材料が強く求められている。

化学的不活性、光沢のある仕上げ、及び高

い導電性が必要とされる数多くの用途において、パラジウム及びパラジウム合金が使用されている。パラジウムは、各種の用途で拡散防止用の障壁として使用され、また、電極構造又は電気接触構造の一部としても使用されることが多い。

パラジウム金属及び合金は、装身具その他各種の物品の保護被覆として使用されている。またパラジウムは、電気技術分野において接触表面に、導電路として、及び光学装置においても使用されている。

特に魅力的なのは、電気技術分野における電気接点表面としてパラジウム及びパラジウム合金を使用することである。パラジウム及びパラジウム合金は、化学的に不活性で、硬く、耐久性が良く、良好な導電性を有している。その上、パラジウム及びパラジウム合金は、表面の接触抵抗を増加させることがある酸化物の表面皮膜を形成しない。電気接点材料の代表的な用途は、電気コネクター、リレ

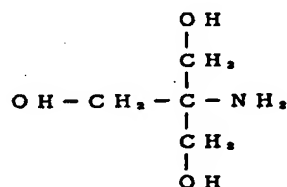
一接点、スイッチ等である。これらの用途においては、パラジウム-銀、パラジウム-ニッケル、パラジウム-銅などの各種パラジウム合金が有用である。事実、低価格であることが特に重要な場合には、パラジウム-ニッケル、その他の各種パラジウム合金が好まれることが多い。特に望ましいのは、パラジウム及びパラジウム合金を水性溶液から電気めっきする方法で、これは製造条件下で迅速に、安価に、簡単に実行でき、可撓性があり、密着性が良く、水素を含まないパラジウム及びパラジウム合金の皮膜を形成することができる。その上、多くの用途において、めっき浴が長期間にわたって汚染されないように、めっき浴がめっきされる金属を攻撃しないことが望ましい。また、電気めっき工程中にめっき浴の金属成分を管理できるように、めっき浴の金属成分が、電気めっきされている合金の成分に近い合金電気めっき方法が特に望まれる。

ルアミンに導入することができるが、その結果生じた化合物は、電気めっき工程の電気化学的条件下で安定している必要がある。めっき浴は、アルカリ性（pHが7.0以上）で、電気めっきできるように十分に導電性である（一般に導電度が $10^{-2}$  mho-cmより大きい）ことが望ましい。pHを制御、調整し（緩衝液のような）、導電性を高め、めっきした金属又は合金の特性を向上させるような物質をめっき浴に加えることができる。本方法は、各種のパラジウム合金及びパラジウム金属をめっきするのに使用できるが、それらの一対の金属に対するめっき電位が近接しており、水素発生電位（hydrogen evolution potential）がパラジウム及びニッケル又はコバルトの電位から十分に離れているので、パラジウム-ニッケル及びパラジウム-コバルト合金に特に有用である。

本発明の理解は、錯化剤のうちの1つの構造式を説明することによって容易になる。

パラジウム電気めっき方法は、1984年12月4日にJ. A. Abyeらに与えられた米国特許第4,486,274号を初めとする数多くの文献に記載されている。1978年1月にStevensらに与えられた米国特許第4,066,517号、1981年7月にMorrisseyに与えられた米国特許第4,278,514号、及び1982年7月に与えられた米国特許第4,339,311号などの、この件に掲げられている文献もパラジウム電気めっき方法について記載しているが、本出願において特許請求の範囲に記載しためっき浴組成については記載していない。

本発明は、電気めっき浴がパラジウム錯体イオンの形のパラジウムを含み、錯化剤が1つ以上の水酸基をもつ脂肪族アミンである水性電気めっき浴からパラジウム及びパラジウム合金を電気めっきする方法である。好ましい化合物は、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンである。他の置換基もヒドロキシ



トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン

本発明は、パラジウム及びパラジウム合金電気めっき工程において、特定のヒドロキシアルキルアミンを錯化剤として使用するのが有利であるという発見に基づいている。特に有利なのは、これらの錯化剤を、パラジウム-ニッケル及びパラジウム-コバルトなどのパラジウム合金の電気めっきに使用することである。そのような電気めっき方法は、電気めっきしたパラジウムの水素脆化を防ぐための、水素発生電位からはるかに離れた電気めっき電位を示す。また、パラジウム合金電気めっきについても、パラジウム及び合金金属（例えばニッケル又はコバルト）に対する電気めっき電位が近接しているため、電気め

つき溶の金属成分とめっきされている合金の金属成分が近接している。こうした条件下では、合金及びめっき溶組成が著しく異なっている場合よりも、めっき溶の成分をより簡単に管理できる。

本発明の実施には、特定の種類の錯化剤を使用するのが有利であることが分かる。この特定の種類の、炭素原子数が50までのヒドロキシアシルアミンから成る。炭素原子の好ましい最大数は、炭素原子が少ないアミンの方が溶解性が大きいことから決定される。炭素原子数25まで、または炭素原子数10までが好ましい。

錯化剤中の炭素原子数の下限に関しては、炭素原子数2個（例えばヒドロキシメチルメチルアミン）、炭素原子数3個（例えば3-ヒドロキシ-1-アミノプロパン、2-ヒドロキシ-1-アミノプロパン等）及び炭素原子数4個で優れた結果が得られる。好ましいのは、炭素原子数4個である。代表的な化合

びトリス（ヒドロキシエチル）メチルアミンである。また、対応する側鎖及び直鎖のプロピル、ブチル及びペンチル化合物も有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のパラジウム及びパラジウム合金を電気めっきするための典型的な装置を、

第2図は、本発明により電気めっきした回路基板の触針の図を、

第3図は、本発明により電気めっきしたコネクタピンを示す。

#### 【主要部分の符号の説明】

- 11 ..... カソード
- 12 ..... アノード
- 13 ..... 電気めっき浴
- 14 ..... 浴キャップ
- 15 ..... 電源
- 16 ..... 電流計
- 17 ..... 電圧計

物は、ヒドロキシメチル-ジメチルメチルアミン、ヒドロキシメチル-エチルメチルアミン、ヒドロキシエチルメチルメチルアミン等である。

一般に、電気めっき工程で使用される錯化剤及びそれに対応する金属錯体は、工業的な電気めっき工程における使用に調和した数多くの特性を持っている必要がある。それらの錯化剤や金属錯体は、長い保存寿命を持つためには、周囲の条件に対して安定していなければならない。これらは電気めっき浴の成分に対して化学的に安定であり、また、電気めっき工程の（電気化学的）条件に対しても安定であるべきである。

特に良好な結果は、1つより多くの水酸基を持つアルキルアミンで得られる。代表的な例は、ビス（ヒドロキシメチル）メチルアミン及びトリス（ヒドロキシメチル）メチルアミン及び対応するエチル化合物群、主としてビス（ヒドロキシエチル）メチルアミン及

- 21 ..... リード
- 22 ..... 触針
- 31 ..... コネクタピン

出願人：アメリカン テレフォン アンド  
テレグラフ カムパニー

代理人：岡 部 正 夫

岡：井 上 義 雄

岡：加 藤 伸 晃

FIG. 1

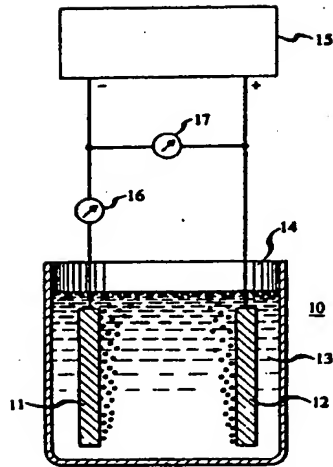


FIG. 2

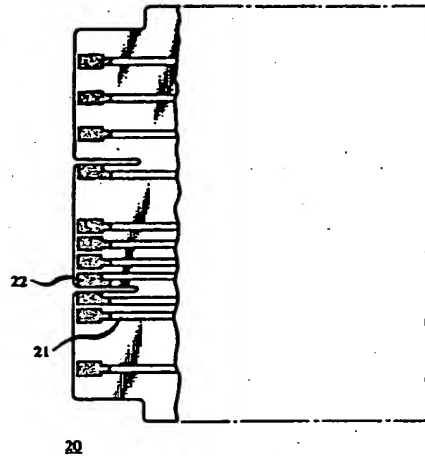
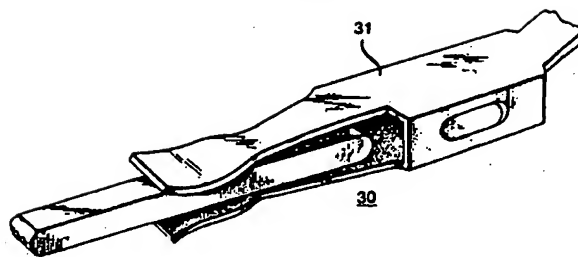
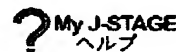
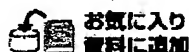


FIG. 3





## 銅殿物湿式処理技術の確立

虎岩 明德<sup>1)</sup>, 安部 吉史<sup>2)</sup>

- 1) 日鉱金属(株)佐賀製錬所 精金銀部  
 2) 日鉱金属(株)佐賀製錬所 精金銀部精金銀課

Nippon Mining & Metals has operated a hydrometallurgical process of copper anode slime treatment for two and half years. The process is based on the conception that was proposed by Mr. James E. Hoffmann. Nippon Mining & Metals modified and advanced some stages of the original one to be suitable for producing precious metals in its acceptable qualities.

The original process treats copper anode slimes fully in aqueous solutions and has the main flow consisted of de-copperizing stage, wet chlorination stage, gold solvent extraction and reduction stages and silver chloride conversion and reduction stages. It also includes de-tellurizing stage and gold extraction raffinate treating stage.

Nippon Mining & Metals examined the original process and improved some stages with its former and recent experiment. The modified process employs the aeration and the ferric leaching for de-copperizing instead of pressure leaching and pyrometallurgical processing of crude silver from silver chloride reduction with iron instead of silver chloride refining in aqueous solutions. The process is able to recover raw materials of platinum group metals, selenium and tellurium, separately. Continuous operation of gold extraction stage is achieved with mixer-settlers and a further refining system for gold loading organic extractant.

The plant of the modified process started in 1997 and has been successfully operated since then. The plant has its capacity of processing 172 t / M of copper anode slimes and producing 2,500 kg / M of gold, 32,000 kg / M of silver, 40 kg / M of platinum and 400 kg / M of palladium.

キーワード: 湿式製錬, 銅電解殿物, 塩化浸出, 溶媒抽出, 金, 銀, 白金, パラジウム